

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 9 月 1 日 (01.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/081025 A1

- (51) 国際特許分類: G02B 6/12, C08F 299/06, C08G 18/67 (74) 代理人: 三枝 英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町 1-7-1 北浜 T N K ビル Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003209
- (22) 国際出願日: 2005 年 2 月 25 日 (25.02.2005) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-049826 2004 年 2 月 25 日 (25.02.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 関西ペイント株式会社 (KANSAI PAINT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6618555 兵庫県尼崎市神崎町 3 3 番 1 号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小嶋 大輔 (KOJIMA, Daisuke) [JP/JP]; 〒2548562 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP). 樋口 貴祐 (HIGUCHI, Takahiro) [JP/JP]; 〒2548562 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP). 今井 玄児 (IMAI, Genji) [JP/JP]; 〒2548562 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PHOTOCURABLE RESIN COMPOSITION FOR OPTICAL WAVEGUIDE FORMATION, PHOTOCURABLE DRY FILM FOR OPTICAL WAVEGUIDE FORMATION, AND OPTICAL WAVEGUIDE

(54) 発明の名称: 光導波路形成用光硬化性樹脂組成物、光導波路形成用光硬化性ドライフィルム及び光導波路

(57) Abstract: A photocurable resin composition for optical waveguide formation, characterized by comprising: (A) a carboxylated unsaturated polyurethane resin obtained by reacting a polyisocyanate compound (a), a carboxylated polyol (b), and a hydroxylated unsaturated compound (c); and (B) a solvent.

(57) 要約: 本発明は、(A) ポリイソシアネート化合物 (a)、カルボキシル基含有ポリオール (b) 及び水酸基含有不飽和化合物 (c) を反応させて得られるカルボキシル基含有不飽和ポリウレタン樹脂、並びに (B) 溶媒を含有することを特徴とする光導波路形成用光硬化性樹脂組成物、光導波路形成用光硬化性ドライフィルム、並びに光導波路を提供するものである。



WO 2005/081025 A1

## 明 細 書

光導波路形成用光硬化性樹脂組成物、光導波路形成用光硬化性ドライフィルム及び光導波路

### 技術分野

[0001] 本発明は、光導波路形成用光硬化性樹脂組成物、光導波路形成用光硬化性ドライフィルム、及び該組成物又はドライフィルムを用いて得られる光導波路に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、光通信システム、コンピュータ等における情報処理の大容量化及び高速化の要求に答え得る光の伝送媒体として、光導波路が注目されている。

[0003] このような光導波路としては、石英系導波路が代表的であるが、特殊な製造装置が必要である、製造時間が長くなるなどの問題があった。

[0004] 上記石英系導波路に代えて、上記問題のない、有機高分子系光導波路が、開発されている。

[0005] 特開2003-149475号は、分子中に少なくとも1個のエチレン性不飽和基と少なくとも1個のカルボキシル基を有するエチレン性不飽和基含有カルボン酸樹脂、希釈剤及び光重合開始剤を含有する光導波路形成用樹脂組成物を開示している。

[0006] しかしながら、この組成物には、上記エチレン性不飽和基含有カルボン酸樹脂の製造工程が煩雑であるという問題がある。即ち、この樹脂の製造には、分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、(メタ)アクリル酸、及び必要に応じて分子中に1個のカルボン酸と2個の水酸基を有する化合物を反応させた後、更に多塩基酸無水物を反応させるという複雑な工程を必要とする。また、得られる樹脂中への不飽和基及びカルボキシル基の導入が不十分な場合もある。

[0007] また、上記光導波路形成用樹脂組成物には、形成される塗膜の加工性、機械的性質等に劣るという欠点がある。そのため、この組成物は、ドライフィルムとして使用することが困難である。

### 発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の目的は、加工性、機械的性質等に優れた塗膜を形成でき、光導波路形成用として極めて有用な光硬化性樹脂組成物及び光硬化性ドライフィルム、並びにこれらから得られる光導波路を提供することにある。

#### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記課題を達成すべく鋭意検討を行った。その結果、特定のカルボキシル基含有不飽和ポリウレタン樹脂及び溶媒を含有する樹脂組成物により、上記課題を達成し得ることを見出した。本発明は、かかる新知見に基づいて完成されたものである。

[0010] 本発明は、以下の光導波路形成用光硬化性樹脂組成物、光導波路形成用光硬化性ドライフィルム及び光導波路を提供するものである。

[0011] 1. (A)ポリイソシアネート化合物(a)、カルボキシル基含有ポリオール(b)及び水酸基含有不飽和化合物(c)を反応させて得られるカルボキシル基含有不飽和ポリウレタン樹脂、並びに

(B)溶媒を含有することを特徴とする光導波路形成用光硬化性樹脂組成物。

[0012] 2. ポリイソシアネート化合物(a)が、芳香族系ジイソシアネートである上記項1に記載の光硬化性樹脂組成物。

[0013] 3. 水酸基含有不飽和化合物(c)が、1分子中に1個の水酸基と1個の不飽和基を有する不飽和化合物(c-1)である上記項1に記載の光硬化性樹脂組成物。

[0014] 4. 水酸基含有不飽和化合物(c)が、1分子中に1個の水酸基と2個以上の不飽和基を有する不飽和化合物(c-2)である上記項1に記載の光硬化性樹脂組成物。

[0015] 5. 水酸基含有不飽和化合物(c)が、1分子中に2個以上の水酸基と1個の不飽和基を有する不飽和化合物(c-3)である上記項1に記載の光硬化性樹脂組成物。

[0016] 6. 水酸基含有不飽和化合物(c)が、1分子中に2個以上の水酸基と2個以上の不飽和基を有する不飽和化合物(c-4)である上記項1に記載の光硬化性樹脂組成物。

[0017] 7. カルボキシル基含有不飽和ポリウレタン樹脂(A)が、ポリイソシアネート化合物(a)、カルボキシル基含有ポリオール(b)、水酸基含有不飽和化合物(c)及び(b)以外のポリオール(d)を反応させて得られる樹脂である上記項1に記載の光硬化性樹脂組成物。

脂組成物。

[0018] 8. ポリオール(d)が、芳香族系ポリオールである上記項7に記載の光硬化性樹脂組成物。

[0019] 9. 更に、光ラジカル重合開始剤を含有する上記項1に記載の光硬化性樹脂組成物。

[0020] 10. 上記項1に記載の光導波路形成用光硬化性樹脂組成物によって形成されることを特徴とする光導波路形成用光硬化性ドライフィルム。

[0021] 11. 軟化温度が、0℃〜300℃である上記項10に記載の光硬化性ドライフィルム。

[0022] 12. 下部クラッド層(I)、コア部(II)及び上部クラッド層(III)で構成される光導波路であって、これらの構成要素の少なくとも1つが上記項1に記載の光導波路形成用光硬化性樹脂組成物を用いて形成されていることを特徴とする光導波路。

[0023] 13. 下部クラッド層(I)、コア部(II)及び上部クラッド層(III)で構成される光導波路であって、これらの構成要素の少なくとも1つが上記項10に記載の光導波路形成用光硬化性ドライフィルムを用いて形成されていることを特徴とする光導波路。

[0024] 光導波路形成用光硬化性樹脂組成物

本発明の光導波路形成用光硬化性樹脂組成物は、ポリイソシアネート化合物(a)、カルボキシル基含有ポリオール(b)、水酸基含有不飽和化合物(c)、及び必要に応じてポリオール(d)を反応させて得られるカルボキシル基含有不飽和ポリウレタン樹脂(A)、並びに溶媒(B)を含有する組成物である。

[0025] ポリイソシアネート化合物(a)

ポリイソシアネート化合物(a)は、樹脂(A)中にカルボキシル基を導入するカルボキシル基含有ポリオール(b)、及び樹脂(A)中に光重合性不飽和基を導入する水酸基含有不飽和化合物(c)を結合させるために使用するものである。

[0026] ポリイソシアネート化合物としては、例えば、脂肪族系ジイソシアネート、芳香族系ジイソシアネート、脂環式系ジイソシアネート、その他のポリイソシアネートが挙げられる。

[0027] 脂肪族系ジイソシアネートとしては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシ

アネート、1, 2-プロピレンジイソシアネート、1, 2-ブチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2, 3-ブチレンジイソシアネート、1, 3-ブチレンジイソシアネート等を挙げることができる。

[0028] 脂環式系ジイソシアネートとしては、例えば、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチルシクロヘキサ-2, 4-ジイソシアネート、メチルシクロヘキサ-2, 6-ジイソシアネート、1, 3-ジ(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 4-ジ(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、1, 3-シクロペンタンジイソシアネート、1, 2-シクロヘキサレンジイソシアネートなどを挙げることができる。

[0029] 芳香族系ジイソシアネートとしては、例えば、キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、1, 4-ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-トルイジンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、ビス(4-イソシアナトフェニル)スルホン、イソプロピリデンビス(4-フェニルイソシアネート)等を挙げることができる。

[0030] また、その他のポリイソシアネートとしては、例えば、トリフェニルメタン-4, 4', 4''-トリイソシアネート、1, 3, 5-トリイソシアナトベンゼン、2, 4, 6-トリイソシアナトトルエン、4, 4'-ジメチルジフェニルメタン-2, 2', 5, 5'-テトライソシアネートなどの3個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート;エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、ポリアルキレングリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールなどのポリオールの水酸基に対してイソシアネート基が過剰量となる量のポリイソシアネートを反応させてなる付加物;ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)などのポリイソシアネートのビュレットタイプ付加物又はイソシアヌル

環タイプ付加物などが挙げられる。

[0031] 上記ポリイソシアネート化合物は、1種単独で、又は2種以上組み合わせて使用することができる。

[0032] 上記の化合物のなかでも、特に芳香族系ジイソシアネートは、アルカリ加水分解し難いので、アルカリ性現像液に対して抵抗力の大きな光硬化層を形成することができ、又強靱な被膜からなる光導波路を形成できることから、好ましい。また、芳香族系ジイソシアネートは、特に屈折率の高いコア部を形成することができることから好ましい。

[0033] カルボキシル基含有ポリオール(b)

カルボキシル基含有ポリオール(b)は、樹脂(A)中にカルボキシル基を導入することにより、該樹脂を含む塗膜の未照射部分のアルカリ現像液による除去を可能にし、又該樹脂に水分散性を付与できるものである。

[0034] カルボキシル基含有ポリオール(b)としては、1分子中に1個以上のカルボキシル基と2個以上の水酸基を含有する化合物を使用することができる。具体的には、例えば、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロール酢酸、2, 2-ジメチロールペンタン酸、あるいは、トリオール化合物と酸無水物化合物の反応によって得られる半エステル化合物、ジメチルスルフォイソフタル酸ナトリウムとグリコール類をグリコール類過剰の条件下でエステル交換反応させることによって得られるスルフォネートジオール化合物等が挙げられる。

[0035] これらの化合物は、1種単独で、又は2種以上組み合わせて使用することができる。

[0036] 水酸基含有不飽和化合物(c)

水酸基含有不飽和化合物(c)としては、光によりラジカル重合反応して架橋構造を形成する不飽和基を含有する化合物を使用する。該不飽和基としては、公知のものでよく、例えば、(メタ)アクリロイル基が好ましい。

[0037] 水酸基含有不飽和化合物(c)としては、例えば、1分子中に1個の水酸基と1個の不飽和基を有する不飽和化合物(c-1)、1分子中に1個の水酸基と2個以上の不飽和基を有する不飽和化合物(c-2)、1分子中に2個以上の水酸基と1個の不飽和基を有する不飽和化合物(c-3)、1分子中に2個以上の水酸基と2個以上の不飽和基

を有する不飽和化合物(c-4)等を挙げることができる。これらの化合物は、1種単独で、又は2種以上組み合わせて使用することができる。

[0038] 1分子中に1個の水酸基と1個の不飽和基を有する不飽和化合物(c-1)としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

[0039] 1分子中に1個の水酸基と2個以上の不飽和基を有する不飽和化合物(c-2)としては、例えば、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ジグリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0040] 1分子中に2個以上の水酸基と1個の不飽和基を有する不飽和化合物(c-3)としては、例えば、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、ジグリセリンモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、ソルビトールモノ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0041] 1分子中に2個以上の水酸基と2個以上の不飽和基を有する不飽和化合物(c-4)としては、例えば、ジグリセリンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ソルビトールジ(メタ)アクリレート、ソルビトールトリ(メタ)アクリレート、ソルビトールテトラ(メタ)アクリレート、ソルビトールペンタ(メタ)アクリレート、ジグリシジルエーテル化合物の(メタ)アクリル酸付加物等が挙げられる。ジグリシジルエーテル化合物の(メタ)アクリル酸付加物としては、例えば、ビスフェノールAグリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸付加物等が挙げられる。

[0042] ポリオール(d):

ポリオール(d)としては、カルボキシル基含有ポリオール(b)以外のポリオール化合物を使用する。ポリオール(d)は、1分子中に2個以上の水酸基を有する化合物であり、例えば、脂肪族系ポリオール、芳香族系ポリオール、脂環式系ポリオール、その他のポリオールが挙げられる。これらの化合物は、1種単独で、又は2種以上組み合

わせて使用することができる。

- [0043] 脂肪族系ポリオールとしては、例えば、(ポリ)メチレングリコール、(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、3-メチル-1, 2-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、2, 3-ジメチルトリメチレングリコール、3-メチル-4, 3-ペンタンジオール、3-メチル-4, 5-ペンタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 5-ヘキサンジオール、1, 4-ヘキサンジオール、2, 5-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、グリセロールなどを挙げることができる。
- [0044] 脂環式系ポリオールとしては、例えば、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、水添ビスフェノールB、水添ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物、水添ビスフェノールBのアルキレンオキサイド付加物、水添ビスフェノールFのアルキレンオキサイド付加物等を挙げることができる。
- [0045] 芳香族系ポリオールとしては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールB、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物、ビスフェノールBのアルキレンオキサイド付加物、ビスフェノールFのアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。
- [0046] 上記アルキレンオキサイドとしては、例えば、メチレンオキサイド、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなどが挙げられる。
- [0047] その他のポリオールとしては、例えば、ポリカーボネートジオール、ポリエステルジオール、ポリカプロラクトンジオール、両末端OH型ビニルエーテルオリゴマー等を挙げることができる。
- [0048] 上記ポリオールの中でも、特に、芳香族系ポリオールを使用することにより屈折率の高いコア部を形成することができるのでこのものを使用することが好ましい。
- [0049] 本発明組成物で用いるカルボキシル基含有不飽和ポリウレタン樹脂(A)は、一般

のポリウレタン樹脂と同様の公知の方法により製造することができる。

[0050] 即ち、先ず、カルボキシル基含有ポリオール(b)及びポリイソシアネート化合物(a)をイソシアネート基が過剰になるように配合し、イソシアネート基と水酸基とを付加反応させて、カルボキシル基含有イソシアネート化合物を製造する。この反応におけるイソシアネート基／水酸基のモル比は、通常、約2.0～1.1、好ましくは約2.0～1.2とする。次いで、このカルボキシル基含有イソシアネート化合物に、水酸基含有不飽和化合物(c)を、通常、イソシアネート基／水酸基のモル比が約0.8～1.0、好ましくは約0.9～1.0になるように配合したものを付加反応させることにより、カルボキシル基含有不飽和ポリウレタン樹脂(A)を得ることができる。水酸基含有不飽和化合物(c)を反応させる前に、カルボキシル基含有イソシアネート化合物のカルボキシル基を、予め、低級アルコールによりエステル化してブロックしておき、次いで反応後にこの低級アルコールを加熱により除去しカルボキシル基を再生することもできる。低級アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等を挙げることができる。

[0051] また、ポリオール(d)を使用する場合には、先ず、ポリオール(d)、カルボキシル基含有ポリオール(b)及びポリイソシアネート化合物(a)を、イソシアネート基が過剰になるように配合し、イソシアネート基と水酸基とを付加反応させて、カルボキシル基含有イソシアネート化合物を製造する。この反応におけるイソシアネート基／水酸基のモル比は、通常、約2.0～1.1、好ましくは約2.0～1.2とする。次いで、このカルボキシル基含有イソシアネート化合物に、水酸基含有不飽和化合物(c)を、通常、イソシアネート基／水酸基のモル比が約0.8～1.0、好ましくは約0.9～1.0になるように配合したものを付加反応させることにより、カルボキシル基含有不飽和ポリウレタン樹脂(A)を得ることができる。水酸基含有不飽和化合物(c)を反応させる前に、カルボキシル基含有イソシアネート化合物のカルボキシル基を、予め、低級アルコールによりエステル化してブロックしておき、次いで反応後にこの低級アルコールを加熱により除去しカルボキシル基を再生することもできる。低級アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等を挙げることができる。

[0052] また、カルボキシル基含有ポリオール(b)、水酸基含有不飽和化合物(c)、及び必

要に応じてポリオール(d)を混合した後に、ポリイソシアネート化合物(a)を反応させて、カルボキシル基含有不飽和ポリウレタン樹脂(A)を得ることもできる。

[0053] イソシアネート基と水酸基との付加反応において、反応系の温度は通常50〜150℃であるが、ラジカル重合性不飽和基の重合を防ぐため100℃以下とするのが好ましい。また、この付加反応において、ウレタン化反応触媒を使用して、反応を促進することができる。ウレタン化反応触媒としては、オクチル酸スズ、ジブチルスズジラウレート等の有機錫化合物が好ましい。

[0054] また、カルボキシル基含有不飽和ポリウレタン樹脂(A)の製造においては、必要に応じて、有機溶剤を利用できる。これら有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、キシレン、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等が挙げられる。

[0055] 本発明の光導波路形成用光硬化性樹脂組成物は、カルボキシル基含有不飽和ポリウレタン樹脂(A)を含有しており、光照射することにより、該樹脂中の不飽和基が重合し架橋して硬化する組成物である。照射する光としては、例えば、電子線、紫外線、可視光線等の活性エネルギー線を使用することができる。また、紫外線又は可視光線を照射して架橋させる場合には、光ラジカル重合開始剤及び必要に応じて光増感剤を配合することができる。

[0056] 光ラジカル重合開始剤としては、公知のものを使用することができる。例えば、ベンゾフェノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンジルキサンソン、チオキサンソン、アントラキノンなどの芳香族カルボニル化合物;アセトフェノン、プロピオフェノン、 $\alpha$ -ヒドロキシイソブチルフェノン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジクロル-4-フェノキシアセトフェノン、1-ヒドロキシ-1-シクロヘキシルアセトフェノン、ジアセチルアセトフェノン、アセトフェノンなどのアセトフェノン類;ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルジパーオキシイソフタレート、3, 3', 4, 4'-テトラ(*t*-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンなどの有機過酸化物;ジフェニルヨードブロマイド、ジフェニルヨードニウムクロライドなどのジフェニルハロニウム塩;四臭化炭素、クロロホルム、ヨードホルムなどの有機ハロゲン化合物;3-フェニル-5-イソオキサゾロン、2, 4, 6-トリス(ト

リクロロメチル)−1, 3, 5−トリアジンベンズアントロンなどの複素環式及び多環式化合物; 2, 2′−アゾ(2, 4−ジメチルバレロニトリル)、2, 2′−アゾビスイソブチロニトリル、1, 1′−アゾビス(シクロヘキサン−1−カルボニトリル)、2, 2′−アゾビス(2−メチルブチロニトリル)などのアゾ化合物; 鉄−アレン錯体; チタノセン化合物; ビスイミダゾール系化合物; N−アリールグリシジル系化合物; アクリジン系化合物; 芳香族ケトンと芳香族アミンの組み合わせ; ペルオキシケタール等が挙げられる。鉄−アレン錯体としては、ヨーロッパ特許152377号公報に記載されているものを使用できる。チタノセン化合物としては、特開昭63−221110号公報に記載されているものを使用できる。ペルオキシケタールとしては、特開平6−321895号公報に記載されているものを使用できる。

[0057] これらの光ラジカル重合開始剤は、1種単独で、又は2種以上組み合わせて使用することができる。

[0058] 上記光ラジカル重合開始剤の中でも、ジ−*t*−ブチルジパーオキシイソフタレート、3, 3′, 4, 4′−テトラ(*t*−ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、鉄−アレン錯体及びチタノセン化合物は、架橋又は重合に対する活性が高い点から、好ましい。

[0059] また、光ラジカル重合開始剤としては、市販品を使用できる。市販品としては、例えば、「イルガキュア651」(チバスペシャリティケミカルズ社製、商品名、アセトフェノン系光ラジカル重合開始剤)、「イルガキュア184」(チバスペシャリティケミカルズ社製、商品名、アセトフェノン系光ラジカル重合開始剤)、「イルガキュア1850」(チバスペシャリティケミカルズ社製、商品名、アセトフェノン系光ラジカル重合開始剤)、「イルガキュア907」(チバスペシャリティケミカルズ社製、商品名、アミノアルキルフェノン系光ラジカル重合開始剤)、「イルガキュア369」(チバスペシャリティケミカルズ社製、商品名、アミノアルキルフェノン系光ラジカル重合開始剤)、「ルシリンTPO」(BASF社製、商品名、2, 4, 6−トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシライド)、「カヤキュアDETxs」(日本化薬(株)製、商品名)、「CGI−784」(チバスペシャリティケミカルズ社製、商品名、チタン錯体化合物)などが挙げられる。

[0060] 本発明の光硬化性樹脂組成物に光ラジカル重合開始剤を配合する場合の配合割合は、カルボキシル基含有不飽和ポリウレタン樹脂(A)100重量部に対して、通常、0.5〜10重量部程度の範囲とするのが好ましい。

- [0061] 光増感色素としては、例えば、チオキサンテン系、キサンテン系、ケトン系、チオピリリウム塩系、ベーススチリル系、メロシアニン系、3-置換クマリン系、3, 4-置換クマリン系、シアニン系、アクリジン系、チアジン系、フェノチアジン系、アントラセン系、コロネン系、ベンズアントラセン系、ペリレン系、メロシアニン系、ケトクマリン系、フマリン系、ボレート系等の色素が挙げられる。これらの色素は、1種単独で、又は2種以上組み合わせ合わせて使用することができる。ボレート系光増感色素としては、例えば、特開平5-241338号公報、特開平7-5685号公報、特開平7-225474号公報等に記載されているものが挙げられる。
- [0062] 本発明の光硬化性樹脂組成物においては、必要に応じて、ポリエポキシドを配合することができる。
- [0063] 該ポリエポキシドとしては、ビスフェノール類とエピクロロヒドリン、 $\beta$ -メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシドとの反応により得られたビスフェノール型エポキシ樹脂；ハロゲン化ビスフェノール型エポキシ樹脂；リン化合物を反応させたリン変性ビスフェノール型エポキシ樹脂；ビスフェノール型エポキシ樹脂を水添して得られる脂環式エポキシ樹脂；フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂にハロエポキシドを反応させて得られるノボラック型エポキシ樹脂；フタル酸、ダイマー酸などの多塩基酸類とエピクロロヒドリンとを反応させて得られるグリシジルエステル型エポキシ樹脂；ジアミノジフェニルメタン、イソシアヌル酸などのポリアミン類とエピクロロヒドリンとを反応させて得られるグリシジリアミン型エポキシ樹脂；ポリオレフィン中のオレフィン結合を過酢酸などの過酸で酸化して得られる線状脂肪族エポキシ樹脂および脂環式エポキシ樹脂；ビスフェノール類とエピクロロヒドリンを反応させて得られるビスフェニル型エポキシ樹脂などがあげられる。
- [0064] 上記ポリエポキシドの中でも、光導波路に必要な耐熱性の改良効果が大きいビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂又はこれらの変性樹脂などを配合することが好ましい。
- [0065] 本発明の光硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、エチレン性不飽和化合物；密着促進剤類；ハイドロキノン、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、*N*, *N*-ジフェニル-*p*-フェニレンジアミン等の重合禁止剤類；飽和樹脂；不飽和樹脂；ビニル重合体、

不飽和基含有ビニル重合体等の有機樹脂微粒子;着色顔料、体質顔料等の各種顔料類;酸化コバルト等の金属酸化物類;フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、トリクレジルホスフェート、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の可塑剤;ハジキ防止剤;流動性調整剤等を含有することができる。

[0066] エチレン性不飽和化合物としては、例えば、ラジカル重合性エチレン基1個以上、好ましくは1〜4個有する化合物であって、露光した際に付加重合することにより露光部の不溶化をもたらす、重合性モノマー及びそのオリゴマーが挙げられる。かかる化合物としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリ(4〜16)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリストリールテトラ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジイタコネート、エチレングリコールジマレエート、ハイドロキノンジ(メタ)アクリレート、レゾルシノールジ(メタ)アクリレート、ピロガロール(メタ)アクリレート、オリゴウレタンアクリレート、オリゴエポキシアクリレート、ジビニルベンゼンなどを挙げることができる。これらのエチレン性不飽和化合物は、1種単独で、又は2種以上組合わせて用いることができる。

[0067] エチレン性不飽和化合物の使用量は、カルボキシル基含有不飽和ポリウレタン樹脂(A)100重量部に対して、通常、200重量部以下程度が好ましく、3〜50重量部程度がより好ましい。

[0068] 飽和樹脂は、光硬化性樹脂組成物の被膜の溶解性を抑制するために使用できる。例えば、組成物被膜のアルカリ現像液等に対する溶解性を抑制するために使用できる。この飽和樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、(メタ)アクリル樹脂、ビニル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、天然樹脂、合成ゴム、シリコン樹脂、フッ素樹脂、ポリウレタン樹脂等が包含される。これらの樹脂は1種単独で、又は2種以上組合せて用いることができる。

[0069] 不飽和樹脂としては、上記飽和樹脂において、1分子中に平均約1〜10個、特に約1〜4個の不飽和基を含有するものが好ましい。

[0070] 飽和樹脂及び／又は不飽和樹脂の使用量は、カルボキシル基含有不飽和ポリウレ

タン樹脂(A) 100重量部当たり、通常、200重量部以下程度が好ましく、3〜50重量部程度がより好ましい。

- [0071] 本発明の光硬化性樹脂組成物においては、更に必要に応じて、例えば、充填材、着色剤、レベリング剤、耐熱安定剤、変色防止剤、酸化防止剤、離型剤、表面処理剤、難燃剤、粘度調節剤、可塑剤、抗菌剤、防黴剤、消泡剤、カップリング剤等を配合してもよい。
- [0072] 本発明の光導波路形成用光硬化性樹脂組成物は、カルボキシル基含有不飽和ポリウレタン樹脂(A)及び溶媒(B)を、必須成分とする有機溶剤型液状樹脂組成物又は水性液状樹脂組成物である。
- [0073] 上記溶媒(B)としては、有機溶剤及び／又は水を使用することができる。溶媒(B)は、樹脂(A)の製造時に使用したものをそのまま使用できる。また、必要に応じて、溶媒を更に配合してもよい。有機溶剤としては、例えば、ケトン類、エステル類、エーテル類、セロソルブ類、芳香族炭化水素類、アルコール類、ハロゲン化炭化水素類などを使用することができる。
- [0074] 溶媒(B)の使用量は、カルボキシル基含有不飽和ポリウレタン樹脂(A) 100重量部当たり、通常、30〜2,000重量部程度の範囲内が好ましい。
- [0075] 上記有機溶剤型液状樹脂組成物は、カルボキシル基含有不飽和ポリウレタン樹脂(A)及び任意成分を、有機溶剤に溶解又は分散することにより、調製することができる。有機溶剤としては、溶媒(B)に使用するものと同じものを使用できる。
- [0076] 上記水性液状樹脂組成物としては、カルボキシル基含有不飽和ポリウレタン樹脂(A)及び任意成分を、水又は水と有機溶剤の混合物に、溶解又は分散することにより、調製することができる。カルボキシル基含有不飽和ポリウレタン樹脂(A)の水溶化又は水分散化は、該樹脂(A)中のカルボキシル基を、アルカリ中和剤で中和することによって行われる。
- [0077] 上記アルカリ中和剤としては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルアミノエタノール、シクロヘキシルアミン、アンモニアなどを使用できる。中和はカルボキシル基1当量当たり、一般に、0.2〜1.0当量、特に0.3〜0.8当量が好ましい。

- [0078] 本発明光硬化性樹脂組成物である有機溶剤型液状樹脂組成物又は水性液状樹脂組成物は、光導波路を形成する基材上に、ローラー、ロールコーター、スピンコーター、ナイフエッジコーター、カーテンロールコーター、スプレー、静電塗装、浸漬塗装、シルク印刷等の手段により塗布し、乾燥することにより光導波路用被膜を得ることができる。
- [0079] 上記基材としては、例えば、シリコン基板、石英基板、ポリイミド基板、PET基板、液晶ポリマー基板、銅箔、銅張り積層板、回路形成済み基板等を挙げることができる。
- [0080] 本発明の光導波路形成用光硬化性ドライフィルムは、上記本発明光硬化性樹脂組成物によって、形成されたものである。このドライフィルムは、環境保全、安全性、作業性等の点から、好ましい。
- [0081] 本発明の光硬化性ドライフィルムは、例えば、ベースフィルム上に、本発明組成物である上記有機溶剤型液状樹脂組成物又は水性樹脂組成物を、ローラー、ロールコーター、スピンコーター、ナイフエッジコーター、カーテンロールコーター、スプレー、静電塗装、浸漬塗装、シルク印刷等の手段により塗布し、乾燥することにより、作成できる。ドライフィルム層の乾燥膜厚は、約 $1\mu\text{m}$ 〜 $2\text{mm}$ であるのが好ましく、約 $1\mu\text{m}$ 〜 $1\text{mm}$ であるのがより好ましい。また、ドライフィルム層上に、必要に応じてカバーコート層を設けることができる。該カバーコート層は、ドライフィルム層上に塗装して形成してもよいし、ドライフィルム上に貼り付けてもよい。
- [0082] 本明細書において、ドライフィルムを調製するためのベースフィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、アラミド、カプトン、ポリメチルペンテン、ポリエチレン、ポリプロピレン等のフィルムを使用できる。特に、ポリエチレンテレフタレートフィルムを使用することが、コストおよびドライフィルムとしての良好な特性を得る上で最適である。ベースフィルムの膜厚は、通常、 $1\mu\text{m}$ 〜 $10\text{mm}$ 程度が好ましく、 $10\mu\text{m}$ 〜 $1\text{mm}$ 程度がより好ましい。
- [0083] 得られたドライフィルムは、基材上に、貼り付けて、光導波路を形成するクラッド層、コア層等とすることができる。2層以上重ねて貼り付けることもできる。貼り付ける際には、ベースフィルムを剥離してもよいし剥離しなくてもよい。また、貼り付けたコア層を、コア部パターンが形成されるように、紫外光、可視光等で露光し、硬化させ、ベース

フィルム層がある場合にはこれを剥離後、現像処理することによりコア部パターンを形成することができる。

[0084] 本発明の光導波路形成用硬化性樹脂組成物によって形成されるドライフィルムの軟化温度は、0℃～300℃程度であるのが好ましく、10℃～250℃程度であるのがより好ましい。ドライフィルムの軟化温度が上記範囲を下回ると、ドライフィルムを基材に貼付ける際の加熱により、ドライフィルムが軟化し、ベトツキを生じるため、貼付作業が著しく困難となったり、貼付後に泡を生じたりする。一方、上記範囲を超えるとドライフィルムの貼付自体が困難となる。

[0085] 本明細書において、軟化温度は、熱機械分析装置を用いて、厚さ1mmの樹脂製シートの熱変形挙動により測定した値である。即ち、該シート上に石英製針をのせ、荷重49gをかけ、5℃／分で昇温していき、針が0.635mm侵入した温度を軟化温度とした。熱機械分析装置としては、例えば、デュポン社より、市販されている装置を使用できる。

[0086] 光硬化に使用される光源としては、例えば、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、中圧水銀灯、低圧水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、タングステン灯等が挙げられる。また、紫外線領域又は可視光領域に発振線を持つ各種レーザーも使用することができる。レーザーとしては、例えば、アルゴンレーザー(発振線355nm)、YAG-THGレーザー(発振線355nm)、半導体(InGaN)レーザー(発振線405nm)、アルゴンレーザー(発振線488nm)、YAG-SHGレーザー(発振線532nm)等が好ましい。

[0087] 光導波路

本発明の光導波路は、下部クラッド層(I)、コア部(II)及び上部クラッド層(III)で構成される光導波路であって、これらの構成要素の少なくとも1つが本発明の光導波路形成用光硬化性樹脂組成物又は光導波路形成用光硬化性ドライフィルムで形成されてなるものである。

[0088] 本発明の光導波路においては、下部クラッド層(I)、コア部(II)及び上部クラッド層(III)の全てを、本発明の光導波路形成用光硬化性樹脂組成物で形成することも、又全てを本発明の光導波路形成用硬化性ドライフィルムで形成することもできる。また、

本発明の樹脂組成物とドライフィルムを組合せて、更に、必要に応じて公知の光導波路形成用組成物及びドライフィルムを一部組合せて、下部クラッド層(I)、コア部(II)及び上部クラッド層(III)を形成することも可能である。特に、コア部(II)を、本発明の光導波路形成用硬化性樹脂組成物又は光導波路形成用硬化性ドライフィルムを用いて形成することが好ましい。

[0089] 本発明の光導波路において、下部クラッド層(I)及び上部クラッド層(III)のより屈折率の高い層とコア部(II)との比屈折率差が0.1%以上であることが好ましい。

[0090] ここで、本明細書において、比屈折率差は、下記式(1)により、定義される。

$$[0091] \quad \text{比屈折率差}(\%) = [(n_1 - n_2) / n_2] \times 100 \quad (1)$$

式中、 $n_1$ はコア部(II)の屈折率であり、 $n_2$ は下部クラッド層(I)及び上部クラッド層(III)のより屈折率の高い層の屈折率である。これらの屈折率は、アッペ屈折率計を用いて、波長850nmの光で測定した値である。

[0092] 上記比屈折率差とするためには、コア部(II)の屈折率は、下部クラッド層及び上部クラッド層のいずれの屈折率よりも大きいことが必要である。

[0093] 本発明の光導波路においては、通常、波長400～1,700nmの光に対して、コア部(II)の屈折率を1.420～1.650の範囲内の値とするとともに、下部クラッド層(I)および上部クラッド層(III)の屈折率をそれぞれ1.400～1.648の範囲内の値とすることが好ましい。屈折率の調整は、使用する樹脂の種類、添加剤及びこれらの配合量等を適宜選択することにより調整できる。

[0094] 本発明の光導波路において、下部クラッド層(I)、上部クラッド層(III)、およびコア部(II)の厚さは、それぞれ特に制限されるものではない。通常、下部クラッド層(I)の厚さを1～200  $\mu\text{m}$ 程度、コア部(II)の厚さを1～200  $\mu\text{m}$ 程度、上部クラッド層(III)の厚さを1～200  $\mu\text{m}$ 程度の範囲内とすることが好ましい。また、コア部(II)は、通常、その断面形状が矩形であり、その幅は特に限定されるものではない。通常、コア部(II)の幅は、1～200  $\mu\text{m}$ 程度の範囲内とすることが好ましい。

[0095] 光導波路の製造方法

本発明の光導波路は、基材上に、下部クラッド層(I)、コア部(II)及び上部クラッド層(III)を、この順で形成することによって、製造することができる。

[0096] 本発明の光導波路の製造は、それ自体公知の工程に従って行うことができる。この製造工程において、下部クラッド層(I)、コア部(II)及び上部クラッド層(III)の構成要素の少なくとも1つを、本発明の光導波路形成用光硬化性樹脂組成物又は光導波路形成用光硬化性ドライフィルムで形成することにより、本発明の光導波路を、製造することができる。以下、光導波路の製造方法を説明する。

[0097] 下部クラッド層(I)

下部クラッド層(I)は、本発明の光導波路形成用光硬化性樹脂組成物又は光導波路形成用光硬化性ドライフィルムで形成することができる。また、下部クラッド層(I)は、例えば、熱可塑性樹脂、硬化性樹脂等の樹脂を含む公知の組成物又はドライフィルムによって形成することができる。

[0098] 上記公知の樹脂組成物及びドライフィルムについて、説明する。

[0099] 熱可塑性樹脂としては、例えば、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、シリコン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、シロキサン系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、オキセタン系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリフェニルサルファイド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリエーテルケトン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート系樹脂、フェノールノボラック系樹脂、エチレンビニルアルコール共重合体、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリブチレンテレフタレート系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリエーテルニトリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアミド11、ポリオレフィン・マレイミド共重合体、アラミド系樹脂、液晶ポリマー、ポリエーテルケトン系樹脂、シアナート系樹脂などが挙げられる。液晶ポリマーとしては、例えば、ポリアセタールコポリマー等を使用できる。

[0100] 硬化性樹脂としては、熱硬化性樹脂、常温硬化性樹脂、活性エネルギー線硬化性樹脂などが挙げられる。

[0101] 熱硬化性樹脂として、例えば、熱反応性官能基を有する基体樹脂と、該官能基と反応する官能基を有する硬化剤との併用することができる。また、N-メチロール基、N-アルコキシメチロール基などを有する自己架橋性樹脂等を使用することができる。

- [0102] 熱反応性官能基とこれと反応する官能基の組合せとしては、例えば、カルボキシル基とエポキシ基(オキシラン基)、カルボン酸無水物とエポキシ基(オキシラン基)、アミノ基とエポキシ基(オキシラン基)、カルボキシル基と水酸基、カルボン酸無水物と水酸基、ブロック化イソシアネート基と水酸基、イソシアネート基とアミノ基などが挙げられる。
- [0103] 常温硬化性樹脂としては、例えば、酸化硬化性不飽和樹脂、イソシアネート硬化性樹脂などが挙げられる。
- [0104] 活性エネルギー線硬化性樹脂として、分子中に2個以上の開環重合可能な官能基含有化合物を必須成分とし、必要に応じて活性エネルギー線重合開始剤を併用するもの;重合性不飽和化合物、不飽和樹脂等に必要なに応じて活性エネルギー線重合開始剤を併用するもの等を使用することが好ましい。また、活性エネルギー線硬化性樹脂として、後記するネガ型感活性エネルギー線性樹脂組成物で用いるものと同じものが使用できる。活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を硬化する場合には、被膜に全面照射させる。
- [0105] 上記の熱可塑性樹脂又は硬化性樹脂を、必要に応じて硬化剤等と共に、有機溶剤、水などの溶媒に、溶解又は分散して、熱可塑性樹脂組成物又は熱硬化性樹脂組成物を調製する。また、溶媒として、液状重合性モノマー等を用いることもできる。
- [0106] 次に、本発明の光硬化性樹脂組成物又は公知の熱可塑性樹脂組成物もしくは硬化性樹脂組成物を、光導波路用基材上に、ローラー、ロールコーター、スピンコーター、ナイフエッジコーター、カーテンロールコーター、スプレー、静電塗装、浸漬塗装、シルク印刷等の手段により塗布し、乾燥することにより、下部クラッド層(I)を形成することができる。また、必要に応じて、活性エネルギー線照射、加熱等により、塗膜の硬化又は乾燥を行うことができる。
- [0107] また、公知の熱可塑性樹脂組成物又は硬化性樹脂組成物を、ベースフィルム上に、ローラー、ロールコーター、スピンコーター、ナイフエッジコーター、カーテンロールコーター、スプレー、静電塗装、浸漬塗装、シルク印刷等の手段により塗布し、乾燥することにより、ベースフィルム表面にドライフィルム層を形成させることができる。次いで、ベースフィルムを剥離し、ドライフィルムを、該基材に加熱及び／又は圧着により

貼付けて下部クラッド層 (I) を形成することができる。また、ベースフィルム表面にドライフィルム層が形成された積層フィルムを、該基材に加熱及び／又は圧着により貼付け、次いでベースフィルムを剥離して、該基材表面に下部クラッド層 (I) を形成することもできる。ドライフィルムとして、本発明の光硬化性ドライフィルムを用いることにより、同様に、下部クラッド層 (I) を形成することができる。

[0108] ドライフィルム層は、光導波路用基材表面に貼付けられた後、必要に応じて、活性エネルギー線照射、加熱等により、塗膜の硬化又は乾燥を行って、下部クラッド層 (I) を形成することができる。

[0109] 下部クラッド層 (I) を形成する方法として、特にドライフィルムを使用して形成することが、環境保全、安全性、作業性などの点から好ましい。

[0110] コア部 (II)

コア部 (II) は、下部クラッド層 (I) の表面の一部に形成される。

[0111] コア部 (II) は、本発明の光導波路形成用光硬化性樹脂組成物又は光導波路形成用光硬化性ドライフィルムを用いて形成することができる。また、コア部 (II) は、公知の樹脂組成物又はドライフィルムを用いて形成することができる。

[0112] 公知の樹脂組成物及びドライフィルムについて、説明する。

[0113] 公知の樹脂組成物としては、熱可塑性樹脂組成物；熱硬化性樹脂組成物、ネガ型感活性エネルギー線性樹脂組成物、ポジ型感活性エネルギー線性樹脂組成物等を挙げることができる。これらの内、ネガ型感活性エネルギー線性樹脂組成物、ポジ型感活性エネルギー線性樹脂組成物を使用することが好ましい。熱可塑性樹脂組成物としては、前記クラッド層を形成するものと同様のものが挙げられる。

[0114] これらの内、ネガ型感活性エネルギー線性樹脂組成物又はポジ型感活性エネルギー線性樹脂組成物を、そのまま又はドライフィルムとして、使用することが好ましい。

[0115] ネガ型感活性エネルギー線性樹脂組成物は、該組成物から形成される被膜が、紫外線、可視光線、熱線等のエネルギー線が照射されて硬化することにより、現像液に不溶性となり、それによりコア部を形成することができるものであり、公知のものを特に制限なしに使用することができる。具体的には、例えば、分子中に2個以上の開環重合可能な官能基含有化合物を必須成分とし、必要に応じて活性エネルギー線重合

開始剤を含有する水性又は有機溶剤型組成物;重合性不飽和化合物、不飽和樹脂等及び必要に応じて活性エネルギー線重合開始剤を含有する水性又は有機溶剤型組成物を使用することが特に好ましい。

- [0116] ポジ型感活性エネルギー線性樹脂組成物としては、該組成物から形成される被膜が、紫外線、可視光線、熱線等のエネルギー線が照射された被膜箇所が分解して、現像液に対する溶解性が変化することにより、コア部を形成できる水性又は有機溶剤型組成物であれば、公知のものを特に制限なしに使用することができる。
- [0117] ポジ型感エネルギー線性樹脂組成物として、例えば、イオン形成基を有するアクリル樹脂等の基体樹脂にキノンジアジドスルホン酸類をスルホン酸エステル結合を介して結合させた樹脂を主成分とする組成物が挙げられる。かかる組成物は、特開昭61-206293号公報、特開平7-133449号公報等に記載されている。この組成物は、照射光によりキノンジアジド基が光分解し、ケテンを経由してインデンカルボン酸を形成する反応を利用したナフトキノンジアジド感光系組成物である。
- [0118] また、ポジ型感エネルギー線性樹脂組成物として、例えば、加熱によりアルカリ性現像液及び酸性現像液に対して不溶性の架橋被膜を形成した後、光照射により酸基を発生する光酸発生剤により、架橋構造が切断されて照射部がアルカリ性現像液又は酸性現像液に対して可溶性となるメカニズムを利用したポジ型感光性組成物が挙げられる。かかる組成物としては、特開平6-295064号公報、特開平6-308733号公報、特開平6-313134号公報、特開平6-313135号公報、特開平6-313136号公報、特開平7-146552号公報等に記載されている。
- [0119] 光酸発生剤は、露光により酸を発生する化合物であり、この発生した酸を触媒として、樹脂を分解させるものであり、公知のものを使用することができる。
- [0120] ポジ型感熱性樹脂組成物としては、公知のもの、例えば、感熱用樹脂、エーテル結合含有オレフィン性不飽和化合物及び熱酸発生剤を含有してなる組成物が使用できる。かかる組成物としては、例えば、特開平12-187326号公報に記載のものが挙げられる。
- [0121] 次に、本発明の樹脂組成物又は上記公知の樹脂組成物を使用してコア部(II)を形成する。まず、コア部を形成する樹脂組成物を、下部クラッド層(I)表面に、ローラー

、ロールコーター、スピンコーター、ナイフエッジコーター、カーテンロールコーター、スプレー、静電塗装、浸漬塗装、シルク印刷等の手段により塗布し、乾燥することにより、組成物被膜を形成する。次に、コア部パターンを形成するように、被膜上に活性エネルギー線照射を行い、次いで、本発明樹脂組成物又はネガ型感活性エネルギー線性樹脂組成物を使用した場合には、非照射部分を、一方、ポジ型感活性エネルギー線性樹脂組成物を使用した場合には、照射部分を、現像により除去することによりコア部 (II) を形成することができる。

[0122] また、公知の樹脂組成物をドライフィルムにして、使用することが、環境保全、安全性、作業性などの点から好ましい。この場合は、該組成物を、ベースフィルム上に、ローラー、ロールコーター、スピンコーター、ナイフエッジコーター、カーテンロールコーター、スプレー、静電塗装、浸漬塗装、シルク印刷等の手段により塗布し、乾燥することにより、ベースフィルム表面にドライフィルム層を形成させる。次いで、ベースフィルムを剥離し、ドライフィルムを、下部クラッド層 (I) 上に、加熱及び／又は圧着により貼付けて、組成物被膜を形成できる。また、ベースフィルム表面にドライフィルム層が形成された積層フィルムを、下部クラッド層 (I) 上に加熱及び／又は圧着により貼付け、次いでベースフィルムを剥離して、該クラッド層 (I) 上に、組成物被膜を形成することもできる。ドライフィルムとして、本発明の光硬化性ドライフィルムを用いることにより、同様に、本発明の樹脂組成物被膜を形成することができる。

[0123] 次いで、組成物被膜の表面からコア部パターンが形成されるように活性エネルギー線照射を行い、本発明光硬化性樹脂組成物又はネガ型活性エネルギー線樹脂組成物を使用した場合には、非照射部分を、一方、ポジ型活性エネルギー線樹脂組成物を使用した場合には、照射部分を、現像により除去することによりコア部 (II) を形成することができる。

[0124] コア部 (II) の形成に、熱硬化性樹脂組成物を使用する場合には、該組成物を下部クラッド層 (I) 表面に、ローラー、ロールコーター、スピンコーター、ナイフエッジコーター、カーテンロールコーター、スプレー、静電塗装、浸漬塗装、シルク印刷等の手段により塗布し、乾燥することにより、組成物被膜を形成する。この際、例えば、熱硬化性樹脂組成物塗装後に、金型を用いて成形加工することにより、コア部パターンが形

成されたコア部 (II) を形成することができる。

[0125] 上部クラッド層 (III)

上部クラッド層 (III) は、本発明の光導波路形成用光硬化性樹脂組成物又は光導波路形成用光硬化性ドライフィルムで形成することができる。また、上部クラッド層 (III) は、例えば、熱可塑性樹脂、硬化性樹脂等の樹脂を含む公知の組成物又はドライフィルムによって形成することができる。

[0126] 上記公知の樹脂組成物及びドライフィルムとしては、下部クラッド層 (I) に記載したものと同一ものが挙げられる。

[0127] 上部クラッド層 (III) は、下部クラッド層 (I) の形成方法と同様の方法で形成できる。

[0128] 即ち、本発明の光硬化性樹脂組成物又は公知の熱可塑性樹脂組成物もしくは硬化性樹脂組成物を、下部クラッド層 (I) 及びコア部 (II) の表面に、ローラー、ロールコーター、スピンコーター、ナイフエッジコーター、カーテンロールコーター、スプレー、静電塗装、浸漬塗装、シルク印刷等の手段により塗布し、乾燥することにより、上部クラッド層 (III) を形成することができる。また、必要に応じて、活性エネルギー線照射、加熱等により、塗膜の硬化又は乾燥を行うことができる。

[0129] また、公知の熱可塑性樹脂組成物又は硬化性樹脂組成物を、ベースフィルム上に、ローラー、ロールコーター、スピンコーター、ナイフエッジコーター、カーテンロールコーター、スプレー、静電塗装、浸漬塗装、シルク印刷等の手段により塗布し、乾燥することにより、ベースフィルム表面にドライフィルム層を形成させる。次いで、ベースフィルムを剥離し、ドライフィルムを、下部クラッド層 (I) 及びコア部 (II) の表面に加熱及び／又は圧着により貼付けて上部クラッド層 (III) を形成する。また、ベースフィルム表面にドライフィルム層が形成された積層フィルムを、下部クラッド層 (I) 及びコア部 (II) の表面に加熱及び／又は圧着により貼付け、次いでベースフィルムを剥離して、上部クラッド層 (III) を形成することもできる。ドライフィルムとして、本発明の光硬化性ドライフィルムを用いることにより、同様に、上部クラッド層 (III) を形成することができる。

[0130] 上部クラッド層 (III) 形成する場合に、ドライフィルムを使用することにより、環境保全、安全性、作業性などが向上する。

- [0131] 上部クラッド層(III)は、下部クラッド層(I)及びコア部(II)の表面に貼付けられる前のドライフィルムとして、熱硬化性樹脂組成物を使用したものでは、軟化温度が0℃～300℃程度であるのが好ましく、10℃～250℃程度であるのがより好ましい。また、活性エネルギー線硬化性樹脂を使用したものでは、軟化温度が0℃～300℃程度であるのが好ましく、10℃～250℃程度であるのがより好ましい。
- [0132] ドライフィルムの軟化温度が上記範囲を下回ると、ドライフィルムを基材に貼付ける際の加熱により、ドライフィルムが軟化し、ベトツキを生じるため、貼付作業が著しく困難となったり、貼付後に泡を生じたりする。一方、上記範囲を超えるとドライフィルムの貼付自体が困難となる。
- [0133] また、上部クラッド層(III)を形成するドライフィルムの軟化温度は、コア部(II)の軟化温度よりも低いこと、好ましくは10℃以上低いことが好ましい。コア部(II)の軟化温度は、コア部を形成する樹脂組成物により定まる。
- [0134] また、上部クラッド層(III)は、活性エネルギー線照射、加熱等により層を構成する樹脂組成物を硬化させておくことが、耐久性、耐熱性、加工性、光伝送特性の点から好ましい。
- [0135] 上部クラッド層(III)を、ドライフィルムを用いて形成する場合、コア部(II)及び下部クラッド層(I)の表面と、ベースフィルム上のドライフィルムとが面接するように重ね、該ドライフィルムの軟化温度よりも10℃以上高い温度で、常圧熱ロール圧着法、真空熱ロール圧着法、真空熱プレス圧着法等の圧着手法により、適当な熱と圧力をベースフィルム表面に加え、そして必要に応じてベースフィルムをドライフィルムから剥離して、ドライフィルムをコア部(II)及び下部クラッド層(I)上に転写することにより、コア部(II)及び下部クラッド層(I)の表面に上部クラッド層を形成することが、好ましい。
- [0136] 光導波路の製造において、活性エネルギー線としては、可視光、紫外線、赤外線、X線、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線等を用いることができる。照射装置としては、例えば、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、エキシマランプ等を用いることが好ましい。照射量は、特に制限されるものではない。通常、波長200～440nm、照度1～500mW/cm<sup>2</sup>の放射線を、照射量が10～5,000mJ/cm<sup>2</sup>となるように照射して、露光することが好ましい。

[0137] 本発明の光導波路及びその製造方法において、硬化性樹脂組成物又はそのドライフィルムとして、活性エネルギー線硬化性且つ熱硬化性の組成物も使用できる。かかる組成物は、例えば、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物と熱硬化性樹脂組成物を混合することにより得られる。活性エネルギー線硬化性且つ熱硬化性樹脂組成物を使用する場合には、例えば、下部クラッド層 (I) を光硬化させた後、更に加熱硬化させることにより、更に強固な下部クラッド層を形成できる。また、コア部 (II) 及び上部クラッド層 (III) も同様にして、更に強固な硬化コア部や上部クラッド層を形成することができる。

[0138] また、下部クラッド層 (I)、コア部 (II) 及び上部クラッド層 (III) の形成において、加熱硬化をそれぞれの形成ごとに行ってもよいし、下部クラッド層 (I) 及びコア部 (II) 形成後と上部クラッド層 (III) 形成後とに加熱硬化を行ってもよい。また、下部クラッド層 (I)、コア部 (II) 及び上部クラッド層 (III) の形成後に、同時に加熱硬化を行ってもよい。

#### 発明の効果

[0139] 本発明によれば、下記のような格別顕著な効果が得られる。

[0140] (1) 本発明の光導波路形成用光硬化性樹脂組成物が含有するカルボキシル基含有不飽和ポリウレタン樹脂 (A) は、ポリイソシアネート化合物 (a)、カルボキシル基含有ポリオール (b)、水酸基含有不飽和化合物 (c)、及び必要に応じてポリオール (d) を反応させることにより、簡便な工程により製造できる。また、イソシアネート基と水酸基との反応性が高いので、不飽和基及びカルボキシル基を、確実に樹脂中に導入できる。

[0141] (2) 本発明の光導波路形成用光硬化性樹脂組成物は、形成される塗膜の加工性、機械的性質等が優れているので、ドライフィルムとして使用するのに最適である。

[0142] (3) カルボキシル基含有不飽和ポリウレタン樹脂 (A) の製造において、芳香族系ポリイソシアネート化合物を用いることにより、本発明組成物の屈折率を高くすることができる。従って、本発明の光硬化性樹脂組成物又は光硬化性ドライフィルムは、屈折率の高いコア部を形成することができるという利点を有している。

[0143] (4) 本発明の光導波路は、下部クラッド層 (I)、コア部 (II) 及び上部クラッド層 (III) の少なくとも1つを本発明の光硬化性樹脂組成物又は光硬化性ドライフィルムで形成し

ていることにより、耐久性、耐熱性、加工性、光伝送特性等に優れる。

- [0144] (5)従って、本発明の光導波路は、光集積回路、光変調器、光スイッチ、光コネクタ、光分岐結合、薄膜デバイス等の光デバイスと光ファイバーとの結合などに使用される光導波路として好ましく使用できる。

#### 発明を実施するための最良の形態

- [0145] 以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。

- [0146] 実施例7〜9及び比較例5で得た各光導波路について、比屈折率差、伝送損失、コア部の隙間、コア部形状の精度、コア部の被覆性及び作業性の評価は、下記方法により、行ったものである。

- [0147] 比屈折率差: 下部クラッド層及び上部クラッド層のより屈折率の高い層及びコア部を形成した樹脂組成物又はドライフィルムから得たフィルムサンプルの屈折率を、アタゴ社製多波長アッベ屈折率計「DR-M4」に、波長850nmの干渉フィルターをセットして、23℃にて、測定した。この各屈折率値を用いて、前記式(1)により、比屈折率差(%)を算出した。

- [0148] 伝送損失: 光導波路に波長850nmの光を一端から入射させ、そして、他端から出射する光量を測定することにより、単位長さ当たりの伝送損失をカットバック法により求めた。Aは損失が0.4dB/cm以下で伝送特性が良好なものを、Bは損失が0.4dB/cmを超え伝送特性が劣るものを示す。

- [0149] コア部の隙間: Aはコア部である凸部と上部クラッド層との間に隙間がないものを、Bは隙間が発生したもの及び有機溶剤型組成物を用いた場合においてはワキ、泡が発生したものを示す。

- [0150] コア部形状の精度: Aはコア部が上部クラッド層により変形していないものを、Bはコア部が上部クラッド層により変形したものを示す。

- [0151] コア部の被覆性: Aは上部クラッド層がコア部の凸部に十分な膜厚で被覆しているものを、Bは上部クラッド層がコア部の凸部に被覆された膜厚がやや薄いものを、Cは上部クラッド層がコア部の凸部に被覆された膜厚が薄いものを示す。

- [0152] 作業性: Aは全体を通して光導波路の形成が簡単で容易なものを、Bは全体を通して光導波路の形成がやや複雑なものを、Cは全体を通して光導波路の形成が複雑

で容易でないものを示す。

[0153] 実施例1 光硬化性樹脂組成物(1)の製造

ジメチロールブタン酸1モルとトリレンジイソシアネート2モルとの反応物にトリメチロールプロパンジアクリレート2モルを付加させてなるカルボキシル基含有不飽和ポリウレタン樹脂100g、重合開始剤(アミノアルキルフェノン系光ラジカル重合開始剤、商品名「イルガキュア907」、チバスペシャルティケミカルズ社製)3g及び酢酸エチル400gを混合して、本発明の光硬化性樹脂組成物(1)を得た。

[0154] 実施例2 光硬化性樹脂組成物(2)の製造

ジメチロールブタン酸1モルとヘキサメチレンジイソシアネート2モルとの反応物にトリメチロールプロパンジアクリレート2モルを付加させてなるカルボキシル基含有不飽和ポリウレタン樹脂100g、重合開始剤(アミノアルキルフェノン系光ラジカル重合開始剤、商品名「イルガキュア907」、チバスペシャルティケミカルズ社製)3g、酢酸エチル400gを混合して、本発明の光硬化性樹脂組成物(2)を得た。

[0155] 比較例1 光硬化性樹脂組成物(3)の製造

メチルメタクリレート40g、スチレン20g、ブチルアクリレート20g及びアクリル酸20gを110℃でラジカル重合反応させてアクリル樹脂溶液を得た。次に、この溶液に、グリシジルメタクリレート24g、ハイドロキノン0.12g及びテトラエチルアンモニウムブロマイド0.6gを加えて、空気を吹き込みながら110℃で5時間反応させてメタクリロイル基含有アクリル樹脂を得た。次に、この樹脂(固形分)100g、重合開始剤(アミノアルキルフェノン系光ラジカル重合開始剤、商品名「イルガキュア907」、チバスペシャルティケミカルズ社製)3g、酢酸エチル400gを混合して、比較用の光硬化性樹脂組成物(3)を得た。

[0156] 比較例2 光硬化性樹脂組成物(4)の製造

メチルメタクリレート40g、ブチルアクリレート40g及びアクリル酸20gを110℃でラジカル反応させてアクリル樹脂溶液を得た。次に、この溶液にグリシジルメタクリレート24g、ハイドロキノン0.12g及びテトラエチルアンモニウムブロマイド0.6gを加えて、空気を吹き込みながら110℃で5時間反応させてメタクリロイル基含有アクリル樹脂を得た。次に、この樹脂(固形分)100g、重合開始剤(アミノアルキルフェノン系光ラジカ

ル重合開始剤、商品名「イルガキュア907」、チバススペシャルティケミカルズ社製) 3g、酢酸エチル400gを混合して、比較用の光硬化性樹脂組成物(4)を得た。

[0157] 実施例3 光硬化性ドライフィルム(i)の作成

光硬化性樹脂組成物(1)を、ポリエチレンテレフタレート製のベースフィルム(膜厚25  $\mu$  m)上にナイフエッジコーターで塗布した後、80°Cで30分乾燥して、本発明の光硬化性ドライフィルム(i)を作成した。

[0158] 実施例4 光硬化性ドライフィルム(ii)の作成

光硬化性樹脂組成物(2)を、ポリエチレンテレフタレート製のベースフィルム(膜厚25  $\mu$  m)上にナイフエッジコーターで塗布した後、80°Cで30分乾燥して、本発明の光硬化性ドライフィルム(ii)を作成した。

[0159] 比較例3 光硬化性ドライフィルム(iii)の作成

光硬化性樹脂組成物(3)を、ポリエチレンテレフタレート製のベースフィルム(膜厚25  $\mu$  m)上にナイフエッジコーターで塗布した後、80°Cで30分乾燥して、比較用の光硬化性ドライフィルム(iii)を作成した。

[0160] 比較例4 光硬化性ドライフィルム(iv)の作成

光硬化性樹脂組成物(4)を、ポリエチレンテレフタレート製のベースフィルム(膜厚25  $\mu$  m)上にナイフエッジコーターで塗布した後、80°Cで30分乾燥して、比較用の光硬化性ドライフィルム(iv)を作成した。

[0161] 実施例5 光硬化性樹脂組成物(5)及びドライフィルム(v)の作成

ジメチロールブタン酸1モルとトリレンジイソシアネート3モルとジプロピレングリコール1モルの反応物にトリメチロールプロパンジアクリレート2モルを付加させてなるカルボキシル基含有不飽和ポリウレタン樹脂100g、重合開始剤(アミノアルキルフェノン系光ラジカル重合開始剤、商品名「イルガキュア907」、チバススペシャルティケミカルズ社製) 3g、酢酸エチル400gを混合して、本発明の光硬化性樹脂組成物(5)を得た。

[0162] 次いで、これをポリエチレンテレフタレート製のベースフィルム(膜厚25  $\mu$  m)上にナイフエッジコーターで塗布した後、80°Cで30分乾燥して、本発明の光硬化性ドライフィルム(v)を作成した。

[0163] 実施例6 光硬化性樹脂組成物(6)及びドライフィルム(vi)の作成

ジメチロールブタン酸1モルとヘキサメチレンジイソシアネート3モルとジプロピレングリコール1モルの反応物にトリメチロールプロパンジアクリレート2モルを付加させてなるカルボキシル基含有不飽和ポリウレタン樹脂100g、重合開始剤(アミノアルキルフェノン系光ラジカル重合開始剤、商品名「イルガキュア907」、チバスペシヤルティケミカルズ社製)3g、酢酸エチル400gを混合して、本発明の光硬化性樹脂組成物(6)を得た。

[0164] 次いで、これをポリエチレンテレフタレート製のベースフィルム(膜厚25  $\mu\text{m}$ )上にナイフエッジコーターで塗布した後、80°Cで30分乾燥して、本発明の光硬化性ドライフィルム(vi)を作成した。

[0165] 実施例7 光導波路の形成

(1)下部クラッド層の形成

光硬化性樹脂組成物(2)を、シリコン基板の表面上にスピコート法により塗布し、波長365nm、照度10mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を100秒間照射して、厚さ40  $\mu\text{m}$ の下部クラッド層を得た。

[0166] (2)コア部の形成

次に、光硬化性樹脂組成物(1)を、下部クラッド層の上にスピコート法により塗布し、80°Cで30分間乾燥させた。次いで、幅30  $\mu\text{m}$ のライン状パターンを有するフォトマスクを介して、波長365nm、照度10mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を100秒間照射して、塗膜を部分硬化させた。次に、紫外線照射した塗膜を有する基板を1.8重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(TMAH)からなる現像液中に浸漬して、塗膜の未露光部を溶解させた後、乾燥させた。このようにして幅30  $\mu\text{m}$ のライン状パターンを有するコア部を形成した。

[0167] (3)上部クラッド層の形成

上記の下部クラッド層及びコア部の表面に、光硬化性樹脂組成物(2)をスピコート法により塗布し、波長365nm、照度10mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を100秒間照射して、厚さ40  $\mu\text{m}$ の上部クラッド層を得た。

[0168] かくして得られた光導波路の比屈折率差、伝送損失、コア部の隙間、コア部形状の

精度、コア部の被覆性及び作業性を、評価した。その結果、比屈折率差0.1%以上、伝送損失A、コア部の隙間A、コア部形状の精度A、コア部の被覆性A、作業性Aであった。

[0169] 実施例8 光導波路の形成

(1)下部クラッド層の形成

光硬化性ドライフィルム(ii)を、シリコン基板の表面上に常圧熱ロール圧着法(温度:100℃)にて転写し、ベースフィルムを剥離し、波長365nm、照度10mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を100秒間照射して、厚さ40 μmの下部クラッド層を得た。

[0170] (2)コア部の形成

次に、光硬化性ドライフィルム(i)を、下部クラッド層の上に常圧熱ロール圧着法(温度:100℃)にて転写し、ベースフィルムを剥離した。次いで、幅30 μmのライン状パターンを有するフォトマスクを介して、波長365nm、照度10mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を100秒間照射して、塗膜を部分硬化させた。次に、紫外線照射した塗膜を有する基板を1.8重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(TMAH)からなる現像液中に浸漬して、塗膜の未露光部を溶解させた後、乾燥させた。このようにして幅30 μmのライン状パターンを有するコア部を形成した。

[0171] (3)上部クラッド層の形成

上記の下部クラッド層及びコア部の表面に、光硬化性ドライフィルム(ii)を常圧熱ロール圧着法(温度:100℃)にて転写し、ベースフィルムを剥離し、波長365nm、照度10mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を100秒間照射して、厚さ40 μmの上部クラッド層を得た。

[0172] かくして得られた光導波路の比屈折率差、伝送損失、コア部の隙間、コア部形状の精度、コア部の被覆性及び作業性を、評価した。その結果、比屈折率差0.1%以上、伝送損失A、コア部の隙間A、コア部形状の精度A、コア部の被覆性A、作業性Aであった。

[0173] 実施例9 光導波路の形成

実施例8において、光硬化性ドライフィルム(i)に代えて光硬化性ドライフィルム(v)を用いてコア部を形成し、且つ光硬化性ドライフィルム(ii)に代えて光硬化性ドライフィ

ルム(vi)を用いて下部クラッド層及び上部クラッド層を形成した以外は実施例8と同様に、光導波路を作成した。

[0174] かくして得られた光導波路の比屈折率差、伝送損失、コア部の隙間、コア部形状の精度、コア部の被覆性及び作業性を、評価した。その結果、比屈折率差0.1%以上、伝送損失A、コア部の隙間A、コア部形状の精度A、コア部の被覆性A、作業性Aであった。

[0175] 比較例5 光導波路の形成

(1)下部クラッド層の形成

光硬化性樹脂組成物(4)を、シリコン基板の表面上にスピコート法により塗布し、波長365nm、照度10mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を100秒間照射して、厚さ40μmの下部クラッド層を得た。

[0176] (2)コア部の形成

次に、光硬化性樹脂組成物(3)を、下部クラッド層の上にスピコート法により塗布し、80℃で30分間乾燥させた。次いで、幅30μmのライン状パターンを有するフォトマスクを介して、波長365nm、照度10mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を100秒間照射して、塗膜を部分硬化させた。次に、紫外線照射した塗膜を有する基板を1.8重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(TMAH)からなる現像液中に浸漬して、塗膜の未露光部を溶解させた後、乾燥させた。このようにして幅30μmのライン状パターンを有するコア部を形成した。

[0177] (3)上部クラッド層の形成

上記の下部クラッド層及びコア部の表面に、光硬化性樹脂組成物(4)をスピコート法により塗布し、波長365nm、照度10mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を100秒間照射して、厚さ40μmの上部クラッド層を得た。

[0178] かくして得られた光導波路の比屈折率差、伝送損失、コア部の隙間、コア部形状の精度、コア部の被覆性及び作業性を、評価した。その結果、比屈折率差0.1%以上、伝送損失A、コア部の隙間A、コア部形状の精度B、コア部の被覆性C、作業性Bであった。

## 請求の範囲

- [1] (A)ポリイソシアネート化合物(a)、カルボキシル基含有ポリオール(b)及び水酸基含有不飽和化合物(c)を反応させて得られるカルボキシル基含有不飽和ポリウレタン樹脂、並びに  
(B)溶媒を含有することを特徴とする光導波路形成用光硬化性樹脂組成物。
- [2] ポリイソシアネート化合物(a)が、芳香族系ジイソシアネートである請求項1に記載の光硬化性樹脂組成物。
- [3] 水酸基含有不飽和化合物(c)が、1分子中に1個の水酸基と1個の不飽和基を有する不飽和化合物(c-1)である請求項1に記載の光硬化性樹脂組成物。
- [4] 水酸基含有不飽和化合物(c)が、1分子中に1個の水酸基と2個以上の不飽和基を有する不飽和化合物(c-2)である請求項1に記載の光硬化性樹脂組成物。
- [5] 水酸基含有不飽和化合物(c)が、1分子中に2個以上の水酸基と1個の不飽和基を有する不飽和化合物(c-3)である請求項1に記載の光硬化性樹脂組成物。
- [6] 水酸基含有不飽和化合物(c)が、1分子中に2個以上の水酸基と2個以上の不飽和基を有する不飽和化合物(c-4)である請求項1に記載の光硬化性樹脂組成物。
- [7] カルボキシル基含有不飽和ポリウレタン樹脂(A)が、ポリイソシアネート化合物(a)、カルボキシル基含有ポリオール(b)、水酸基含有不飽和化合物(c)及び(b)以外のポリオール(d)を反応させて得られる樹脂である請求項1に記載の光硬化性樹脂組成物。
- [8] ポリオール(d)が、芳香族系ポリオールである請求項7に記載の光硬化性樹脂組成物。
- [9] 更に、光ラジカル重合開始剤を含有する請求項1に記載の光硬化性樹脂組成物。
- [10] 請求項1に記載の光導波路形成用光硬化性樹脂組成物によって形成されることを特徴とする光導波路形成用光硬化性ドライフィルム。
- [11] 軟化温度が、0℃〜300℃である請求項10に記載の光硬化性ドライフィルム。
- [12] 下部クラッド層(I)、コア部(II)及び上部クラッド層(III)で構成される光導波路であって、これらの構成要素の少なくとも1つが請求項1に記載の光導波路形成用光硬化性樹脂組成物を用いて形成されていることを特徴とする光導波路。

- [13] 下部クラッド層 (I)、コア部 (II) 及び上部クラッド層 (III) で構成される光導波路であって、これらの構成要素の少なくとも1つが請求項10に記載の光導波路形成用光硬化性ドライフィルムを用いて形成されていることを特徴とする光導波路。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003209

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> G02B6/12, C08F299/06, C08G18/67

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G02B6/12, C08F299/06, C08G18/67, G03F7/004, 7/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA(STN), JICST FILE(JOIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-268067 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 25 September, 2003 (25.09.03), Par. Nos. [0001], [0004], [0005], [0011], [0024], [0026], [0069], [0071] & WO 2002/094904 A1	1-13
X	JP 2003-155320 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 27 May, 2003 (27.05.03), Par. Nos. [0001], [0004], [0005], [0011], [0021], [0023], [0036], [0038], [0065] & WO 2002/094904 A1	1-13
X	JP 2003-113221 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 18 April, 2003 (18.04.03), Par. Nos. [0001], [0004] to [0006], [0037] to [0039], [0054], [0060] (Family: none)	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
12 April, 2005 (12.04.05)

Date of mailing of the international search report  
26 April, 2005 (26.04.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003209

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-33960 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 09 February, 2001 (09.02.01), Par. Nos. [0004], [0005], [0012], [0016], [0018], [0031] (Family: none)	1-13
Y	JP 2001-33959 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 09 February, 2001 (09.02.01), Par. No. [0004] (Family: none)	1-13
A	JP 2003-147043 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 21 May, 2003 (21.05.03), Full text & WO 2002/094904 A1	1-13
A	JP 2002-338652 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 27 November, 2002 (27.11.02), Full text & WO 2002/094904 A1	1-13
P,A	JP 2005-24591 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 27 January, 2005 (27.01.05), Full text (Family: none)	1-13

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2005/003209

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

A matter common to claims 1-13 is the photocurable resin composition for optical waveguide formation of claim 1. However, this common matter is known and is within the scope of the prior art. It is hence not a special technical matter in the meaning of the second sentence in Rule 13.2 of the Regulations under the PCT. Consequently, there is no special technical matter common to all of claims 1-13. Therefore, it is obvious that claims 1-13 do not comply with the requirement of unity of invention.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. <sup>7</sup> G02B6/12, C08F299/06, C08G18/67											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. <sup>7</sup> G02B6/12, C08F299/06, C08G18/67, G03F7/004, 7/027											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2005年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2005年	日本国実用新案登録公報	1996-2005年	日本国登録実用新案公報	1994-2005年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2005年										
日本国実用新案登録公報	1996-2005年										
日本国登録実用新案公報	1994-2005年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CA(STN), JICST ファイル(JOIS)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号									
X	JP 2003-268067 A (日本化薬株式会社) 2003.09.25 段落【0001】、【0004】、【0005】、【0011】、【0024】、【0026】、【0069】、 【0071】 & WO 2002/094904 A1	1-13									
X	JP 2003-155320 A (日本化薬株式会社) 2003.05.27 段落【0001】、【0004】、【0005】、【0011】、【0021】、【0023】、【0036】、 【0038】、【0065】 & WO 2002/094904 A1	1-13									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。											
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 12.04.2005		国際調査報告の発送日 26.4.2005									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 高 芳徳 電話番号 03-3581-1101 内線 3253	2K 9813								

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-113221 A (日本化薬株式会社) 2003.04.18 段落【0001】 , 【0004】 - 【0006】 , 【0037】 - 【0039】 , 【0054】 , 【0060】 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 2001-33960 A (関西ペイント株式会社) 2001.02.09 段落【0004】 , 【0005】 , 【0012】 , 【0016】 , 【0018】 , 【0031】 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 2001-33959 A (関西ペイント株式会社) 2001.02.09 段落【0004】 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2003-147043 A (日本化薬株式会社) 2003.05.21 全文 & WO 2002/094904 A1	1-13
A	JP 2002-338652 A (日本化薬株式会社) 2002.11.27 全文 & WO 2002/094904 A1	1-13
P, A	JP 2005-24591 A (日本化薬株式会社) 2005.01.27 全文 (ファミリーなし)	1-13

## 第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-13に共通の事項は、請求の範囲1に記載された光導波路形成用光硬化性樹脂組成物である。しかしながら、前記共通の事項は公知であり、先行技術の域を出ないから、PCT規則13.2の第2文の意味における特別な技術的事項ではない。それ故、請求の範囲1-13の全てに共通の特別な技術的事項はない。従って、請求の範囲1-13は、発明の単一性を満たしていないことが明らかである。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。